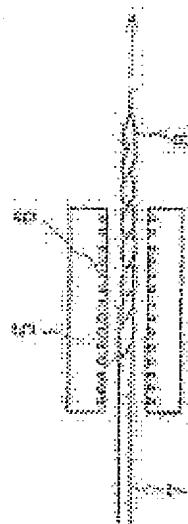


MANUFACTURE OF MULTICORE-TYPE OXIDE SUPERCONDUCTOR**Publication number:** JP2278616 (A)**Publication date:** 1990-11-14**Inventor(s):** KIKUCHI SUKEYUKI; UNO NAOKI; SHIGA SHOJI +**Applicant(s):** FURUKAWA ELECTRIC CO LTD +**Classification:****- international:** H01B12/08; H01B12/10; H01B13/00; H01B12/08; H01B12/10; H01B13/00; (IPC1-7): H01B12/08; H01B12/10; H01B13/00**- European:****Application number:** JP19890101190 19890420**Priority number(s):** JP19890101190 19890420**Abstract of JP 2278616 (A)**

PURPOSE: To stabilize high J_c value by distributing multicore-wires which have high density and crystalline orientation, higher critical current density (J_c), and are twisted in a stabilized metal matrix. **CONSTITUTION:** A multicylindrical composite 7 comprised of a plurality of raw material oxides of an oxide superconductor and metals is processed for surface decrease at a temperature higher than a temperature (T_s) at which the raw material oxides start melting and lower than a temperature of T_s+250 deg.C. After twisting process, multicore composite wire string 8 is heated to $>=T_s$ and $<=T_s+250$ deg.C and held at the temperature for a prescribed period, and then cooled unidirectionally. As a result, obtained oxide superconductors are distributed in a stabilized metal matrix and a structure of twisted multicore wires being distributed is obtained. High critical current density (J_c) is thus retained stably.



Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 平2-278616

⑫ Int. Cl. 5

H 01 B 13/00
// H 01 B 12/08
12/10

識別記号

HCU Z
ZAA
ZAA

府内整理番号

7364-5G
8936-5G
8936-5G

⑬ 公開 平成2年(1990)11月14日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 多芯型酸化物超電導導体の製造方法

⑮ 特 願 平1-101190

⑯ 出 願 平1(1989)4月20日

⑰ 発明者 菊地 祐行 神奈川県横浜市西区岡野2-4-3 古河電気工業株式会社横浜研究所内

⑱ 発明者 宇野 直樹 神奈川県横浜市西区岡野2-4-3 古河電気工業株式会社横浜研究所内

⑲ 発明者 志賀 章二 神奈川県横浜市西区岡野2-4-3 古河電気工業株式会社横浜研究所内

⑳ 出願人 古河電気工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

明細書

1. 発明の名称 多芯型酸化物超電導導体の製造方法

2. 特許請求の範囲

複数の酸化物超電導導体となる原料酸化物と金属とからなる多芯複合導体を、前記原料酸化物の溶融開始温度 (T_s) 以上、 $T_s + 250^\circ\text{C}$ 以下の温度範囲内で所望形状に成形加工し、ついでツイスト加工した後、この様にして得られた多芯複合導体を同じく T_s 以上、 $T_s + 250^\circ\text{C}$ 以下の温度範囲内に加熱して所定時間保持した後、一方向に徐冷する事を特徴とする多芯型酸化物超電導導体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は高い臨界電流密度 (J_c) 値を有する多芯型酸化物超電導導体の製造方法に関するものである。

(従来の技術)

アルカリ土金属、希土類元素、銅、ビスマス、

タリウム等の元素及び酸素からなる $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ 系、 $\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ 系或いは $\text{Tl}-\text{Ba}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ 系等の酸化物超電導導体は臨界温度 (T_c) が高く、その応用が期待されている。

而してこれら酸化物超電導導体は一般に複合導体等に成形加工する事が困難であり、多芯型超電導導体を製造する為には、通常前記金属類の酸化物、炭酸塩等を原料とし、これらの一次原料粉体を混合した混合物を仮焼成して複合酸化物とし、これを粉碎して得られる二次原料粉体を Ag 、 Ag 合金、 Cu 合金等の金属粉内に充填し、被面加工を施して細径の複合線を作製し、これを所望ピッチで複数本束ねて捻線とし、かかる後熟処理を施して多芯型酸化物超電導導体としていた。他の方法としては、前記二次原料粉体(仮焼成粉)を圧縮成形して棒状とし、これを複数本金属製多孔ビレット内に挿入して、第1図に示す様な複合酸化物1及び金属2よりなる多芯複合ビレットを作製し、この多芯複合ビレットを被面加工して所望形状の

特開平 2-278616(2)

本発明は上記の点に鑑み試験検討の結果なされたものであり、その目的とするところは高い臨界電流密度 (J_c) 値を有する多芯型酸化物超電導導体の製造方法を提供する事である。

即ち本発明は、複数の酸化物超電導導体となる原料酸化物と金属とからなる多芯複合体を、前記原料酸化物の溶融開始温度 (T_s) 以上、 $T_s + 250$ °C 以下の温度範囲内で所望形状に鍛造加工し、ついでツイスト加工した後、この様にして得られた多芯複合体を同じく T_s 以上、 $T_s + 250$ °C 以下の温度範囲内に加熱して所定時間保持した後、一方向に徐冷する事を特徴とする多芯型酸化物超電導導体の製造方法である。

本発明方法は、複数の酸化物超電導導体となる原料酸化物と金属とからなる多芯複合体を、前記原料酸化物が半溶融状態となる温度で鍛造加工する事により、各々の複合酸化物層を高密度なものとし、これをツイストした後、各々の複合酸化物層が半溶融状態となる温度に加熱してから一方向に徐冷しながら凝固させる事により、結晶配向性を

多芯複合線条体とし、続いて捻じり加工（ツイスト）を加え、かかる後熱処理を施して多芯型酸化物超電導導体とする方法も試みられていた。

〔発明が解決しようとする課題〕

然しながら、これらの方法においては、酸化物超電導導体の素材として粉末状の複合酸化物材料を用い、これに焼結処理（固相反応）を施す事により酸化物超電導導体層を形成している為、中々高密度物にならなく、従って得られた多芯型酸化物超電導導体は臨界電流密度 (J_c) 値が低いという欠点があった。

又酸化物超電導導体は層状の結晶構造を有していて、超電導電流の異方性が大きく、 J_c 値を大きくする為には、導体の長手方向が電流の流れやすい面（a b 面）となる様に結晶方位を配向させる事が不可欠であるが、前記従来の方法によって得られた多芯型酸化物超電導導体は通常結晶方位がランダムであり、この事も J_c 値低下の一因となっていた。

〔課題を解決する為の手段〕

3

生じさせて得られる各々の酸化物超電導導体の臨界電流密度 (J_c) 値を高めようとするものである。

本発明方法において、複数の酸化物超電導導体となる原料酸化物と金属とからなる多芯複合体を鍛造加工する温度が原料酸化物の溶融開始温度 (T_s) 未満であると、原料酸化物が半溶融状態とならなくて、充分に高密度な複合酸化物層が得られなく、又鍛造加工率を大きくとる事が出来ない。又鍛造加工温度が $T_s + 250$ °C を超えると、超電導特性を害する異相が生成するので、 $T_s \sim T_s + 250$ °C の温度範囲内（即ち Y-Ba-Cu-O 系の場合、950 ~ 1200 °C、Bi-Sr-Ca-Cu-O 系の場合、850 ~ 1100 °C）で鍛造加工する事が望ましい。

この様にして鍛造加工された多芯複合線条体にツイスト加工を施す温度が T_s 未満であると、鍛造加工時に一旦溶融して高密度化した複合酸化物層が粉砕されて、密度が再び低下してしまい、又材料が重い為ツイスト加工自体も困難で大きな動

4

力を必要とする。又ツイスト加工温度が $T_s + 250$ °C を超えると、やはり超電導特性を害する異相が生成するので、 $T_s \sim T_s + 250$ °C の温度範囲内でツイスト加工する事が望ましい。

この様にしてツイスト加工された多芯複合線条体を T_s 以上の温度に加熱して、各々の複合酸化物層を半溶融状態にしてから、一方向に徐冷しながら凝固させて結晶配向性を生じさせると、その際の加熱温度が $T_s + 250$ °C を超えると、やはり超電導特性を害する異相が生成するので、 $T_s \sim T_s + 250$ °C の温度範囲内に加熱する事が望ましい。又充分な結晶配向性を得る為には、加熱後の冷却速度は 10 °C/min 以下にする事が望ましい。

次に本発明の実施態様を図面を用いて具体的に説明する。まず第 1 図に示す様に、複合酸化物 1 と金属 2 とからなる多芯複合ビレットを作製する。前記構造の多芯複合ビレットは例えば複数の孔を設けた円柱状の金属 2 の孔部に、酸化物超電導導体となる原料酸化物の粉末を充填し、圧縮して成形

特開平 2-278616(3)

するか、或いは棒状に圧縮成形したものを焼結処理してから挿入する。又は溶融した原料酸化物をこの孔部内に詰込む等の方法で多芯複合ビレットとなしても良い。更に他の方法としては、酸化物超電導体となる原料酸化物を金属パイプ内に充填し、これを減面加工して細径の複合線とした後、第2図に示す様にこれらの複合線を複数本束ねて、金属パイプ4内に挿入して、多芯複合ビレットとなしても良い。

この様にして得られた多芯複合ビレットを原料酸化物の半溶融温度（即ち $T_s \sim T_f + 250$ ℃の温度範囲内）で、押出、圧延、スウェーリング、引抜き等の手段により所望形状に減面加工するが、この減面加工により複合酸化物層は極めて高密度になる。尚この際前記多芯複合ビレットは真空封着しておく事が望ましい。

次にこの様にして得られた多芯複合線条体にやはり原料酸化物の半溶融温度で、ツイスト加工を施す。ツイストのピッチは通常線径の数倍～数十倍の範囲内にするのが良い。第3図はツイスト加

工の一例を示す説明図であって、ヒーター6によって加熱される電気炉5内で、減面加工された多芯複合線条体7に連続的にツイスト加工が施される。ツイスト加工する際の加熱源は上記電気炉に限定されるものではなく、高周波誘導加熱、赤外線加熱等を用いても差し支えない。尚前記減面加工とツイスト加工とを連続して行なっても差し支えない。

続いてこの様にしてツイスト加工された複合線条体8を第4図に示す様な内部に温度勾配9を有する電気炉5内を連続的に移動させて、加熱し、最高温度T(℃)に所定時間保持して原料酸化物層を半溶融状態にした後、10℃/min以下の冷却速度で徐冷して、酸化物超電導体とする。尚原料酸化物がY-Ba-Cu-O系の場合には、酸素雰囲気中で徐冷する事が望ましい。

尚同々の酸化物超電導体の断面形状は上述の様な円形断面に限定されるものではなく、折円形断面や四角形の様な多角形断面であっても差し支えない。

7

B

【作用】

本発明方法においては、複数の酸化物超電導体となる原料酸化物と金属とからなる多芯複合体を、前記原料酸化物が半溶融状態となる温度で減面加工し、ついでツイスト加工した後、この様にして得られた多芯複合線条体を酸化物層が半溶融状態となる温度に加熱してから、長さ方向に温度勾配を与えるながら一方に向て徐冷し、凝固させているので、酸化物層が高密度で且つ充分な結晶配向性を有している多芯酸化物超電導体が得られる。又減面加工及びツイスト加工を原料酸化物が半溶融状態となる温度で行なっているので、これらの加工を比較的少ない動力で容易に行なう事が出来る。

しかもこの様にして得られた個々の酸化物超電導体は安定化金屈のマトリックス中にツイスト加工された多芯線が分布した構造を有しており、高い臨界電流密度(Jc)値を安定して保持する事が出来る。

【実施例1】

次に本発明を実施例により更に具体的に説明す

る。

Y₂O₃、BaCO₃及びCuO等の一次原料粉体を混合し、仮焼成して得られたYBa₂Cu₃O_{7-x}なる組成の粉末並びにBi₂O₃、SrCO₃、CaCO₃及びCuO等の一次原料粉体を混合し、仮焼成して得られたBi₂Sr₂Ca₂O_{7-x}なる組成の粉末をそれぞれ圧縮成形して、外径5mmの棒状体とした。一方内径5.1mmの孔を7個有し、最外径20mmのA_g又はAg-Pd合金製円柱体を用意し、前記棒状体(1)7本を同記円柱体(2)1本と組合わせて、第1図に示す様な多芯複合ビレットを作製した。

これらの多芯複合ビレットを種々の温度で押出加工して外径2mmとし、更にピッチ20mmでツイスト加工した。次いでこの様にして得られた多芯複合線を、第4図に示す方法により最高加熱温度T(℃)に30min保持した後、約40℃/cmの温度勾配9を有する部分をゆっくり（冷却速度が約5℃/minとなる様に）通過させて一方向に凝固させ、冷却した。尚その際の雰

囲気は酸素雰囲気中とした。

以上の様にして得られた多芯型酸化物超電導体について、臨界温度 (T_c)、液体质素温度 (77 K)、0 G における臨界電流密度 (J_c)、結晶異方性（配向性の有無）、密度等を調査し、これらの結果をまとめて第1表に示した。尚密度は真密度との比 (%) で示した。

11

第 1 表

	No.	酸化物	金属円柱体	鍛造加工温度 (°C)	ツイスト温度 (°C)	一方向凝固T (°C)	配向性	T_c (K)	J_c (A/cm²)	密度 (%)
本発明 例品	1	Y系	Ag-Pd	950	1000	950	有り	92	7800	99
	2	"	"	1050	1200	1000	"	91	8200	99
	3	"	"	1100	950	1050	"	92	8100	99
	4	"	"	1050	950	1200	"	90	7900	99
	5	Bi系	Ag	850	900	900	"	88	12400	99
	6	"	Ag-Pd	900	1100	950	"	87	13500	99.5
	7	"	"	1000	1000	1000	"	88	12900	99
	8	"	"	1100	850	1050	"	89	13300	99.5
比較例 品	9	Y系	"	900	1000	950	"	88	2980	94.5
	10	"	"	950	1000	900	無し	90	1250	98
	11	"	"	950	1000	1250	有り	88	3030	99
	12	Bi系	"	800	950	900	"	82	5110	93.5
	13	"	"	900	950	800	無し	84	1970	97
	14	"	"	900	950	1150	有り	85	3520	99

第1表から明らかな様に、本発明の方法により得られた多芯型超電導導体（本発明例品1～8）はいずれも、高密度で、導体の長さ方向に $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 指或いは $Ba_2Sr_2Ca_xCu_2O_{6+x}$ 相の a-b 面が配向しており、比較例品9～14に比べて臨界電流密度 (J_c) も高い値が得られている。一方被覆加工温度が低すぎた比較例品9、12は密度が低く、又一方向凝固させる際の最高加熱温度 T (°C) が低すぎた比較例品10、13は結晶配向性が見られなく、いずれも低い J_c の値しか得られなかった。又一方向凝固させる際の最高加熱温度 T (°C) が高すぎた比較例品11、14は超電導特性を害する異相が生成する為やはり低い J_c の値しか得られなかった。

尚上記実施例は7芯の多芯型酸化物超電導導体の場合について説明したが、本発明方法の適用範囲はこれに限定されるものではなく、芯線数が更に多い場合でも同様な方法を適用出来る事は言うまでもない。

〔発明の効果〕

1.3

本発明方法により製造される多芯型酸化物超電導導体は、高密度で結晶配向性を有していて、従来よりも臨界電流密度 (J_c) 値が高く、しかもツイスト加工された多芯線が安定化金属マトリックス中に分布しているので、高い J_c 値を安定して保持する事が出来、工業上顕著な効果を有するものである。

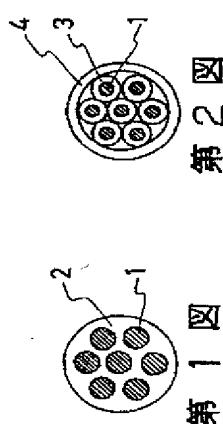
④ 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は本発明方法に使用する複合ビレットの一例を示す断面図、第3図及び第4図はそれぞれ本発明方法におけるツイスト加工及び一方向凝固の方法の一例を示す説明図である。

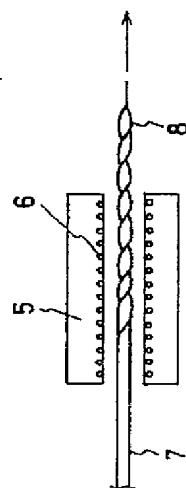
1…複合酸化物、2…金属円柱体、3、4…金属パイプ、5…電気炉、6…ヒーター、7…端面加工された多芯複合線条体、8…ツイスト加工された多芯複合線条体、9…温度勾配。

特許出願人 古河電気工業株式会社

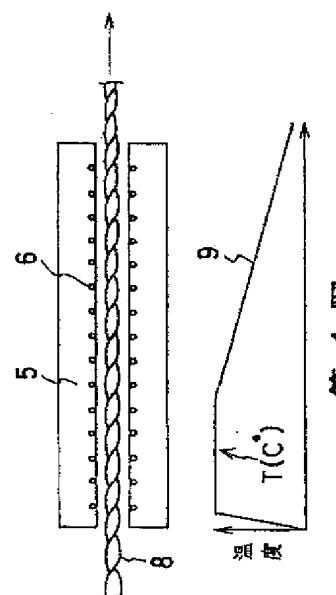
1.4



第1図



第2図



第3図